

1/5/5 Links  
Derwent WPIX  
(c) 2006 The Thomson Corp. All rights reserved.

000694742

WPI Acc No: 1970-31610R/197018

Method for melt moulding polyamides in presence pyrophosphi  
- pyrophosphite

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA. )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 70011836	B				197018	B

Priority Applications (No Type Date): JP 6614929 A 19660312

Abstract (Basic): JP 70011836 B

Method comprises adding pyrophosphite (I) to polyamide (II) then melt-moulding. Thermal decomposition of polyamide and gelation is avoided with the addition of (I).

(I) is oxyphosphorus cpd. of formula:  $M_2H_2P_2O_5$  (where M is pref. monovalent alkali metal or alkaline earth metal).

The amount of (I) added is selected according to the amount of terminal amino groups in (II). The addition is made before or after the

polymerisation of (II), or it is powdered over the chips after the polymerisation. The process is used pref. for polyhexamethylene adipamide, but is also applicable to other polyamides such as polyhexamethylene sebacamide, polyhexamethylene isophthalamide or poly-epsilon-capramide.

Title Terms: METHOD; MELT; MOULD; PRESENCE; PYROPHOSPHITE

Derwent Class: A24; E37

File Segment: CPI

1

## ⑤ポリアミドの溶融成型方法

①特 願 昭41-14929

②出 願 昭41(1966)3月12日

⑦発明者 藤井滋

名古屋市西区万代町2の29

⑧出願人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2の2

代表者 広田精一郎

代理人 弁理士 篠田巖

10

## 図面の簡単な説明

第1図はポリアミドのアミノ末端基量とゲル化時間との関係を第2図はポリアミドのアミノ末端基量とピロ亜リン酸ナトリウムの添加量との関係を示したものである。

## 発明の詳細な説明

本発明はポリアミドの溶融成型方法に関するものであり、さらに詳しくは本発明はポリアミドの溶融成型においてピロ亜リン酸塩を添加することにより熱分解を防止してゲル化を抑制することを特徴とする方法に関するものである。ここにピロ亜リン酸塩とは $M_2H_2P_2O_5$ で示されるオキシリン化合物であつてMは一価のアルカリ金属あるいはアルカリ土金属が好ましく、例えばピロ亜リン酸のナトリウム、カリウム、カリシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、ないしは亜鉛塩などが挙げられる。

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸とから重合して得られるポリヘキサメチレンアジバミドは熱的にかなり不安定であることが知られている。

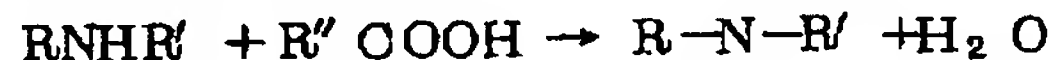
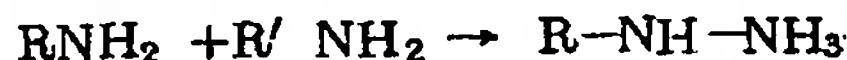
従来、ポリアミド繊維あるいはフィルムなどの成型品の熱や光に対する熱安定剤としてリン酸塩、ピロリン酸塩あるいは亜リン酸塩を用いることが知られている。しかし、これらの安定剤はこのような溶融温度以下にある成型品に対しては有用であつても溶融成型時におけるごとく、溶融状態で長時間さらされる場合においては、その効果は見

2

られないのが通常である。

熱分解反応はきわめて複雑であり、完全には解明されてはいないが、熱分解の初期反応は次のようであることが認められている(たとえば、

5 B. Kamareek et al. Soc. Chem. Ind. Monograph 13. 357 (1961))



15 反応式から明らかなように、熱分解はアミノ末端基量と密接な関係にある。本発明者はこのような理解からポリマのアミノ末端基量に着目して検討した結果、亜リン酸塩の特異な挙動を見出した。

ポリマの熱分解を評価する方法として溶剤に対する溶解性を比較する方法がよく用いられる。ポリヘキサメチレンアジバミドに対してはギ酸が好ましく用いられる。

20 一定温度でポリマを溶融加熱していくと、ある時間で急激に溶解性が低下し、短時間の範囲で不溶となつてしまう。この時間をゲル化時間と称し、熱分解の程度を目安とする。

すなわち、ゲル化時間の短かいものほど熱分解しやすく、ゲル化時間の長いものほど熱分解しにくいポリマであるといふことができる。

30 このような方法でポリヘキサメチレンアジバミドのアミノ末端基量とゲル化時間との関係を求めたのが第1図である。すなわち、きわめて良好な相関関係があり、アミノ末端基量が多いほど、ゲル化時間が短かく、熱分解しやすいということがわかる。このようなアミノ末端基の反応性に起因する熱分解反応において種々検討した結果、本発明者はピロ亜リン酸塩の添加によりゲル化時間が延長することを見出した。

この効果はピロ亜リン酸塩に特有のものであり、他のリンの化合物にはほとんどかかる効果を示さない。熱分解防止効果はピロ亜リン酸塩のピロ亜

リン酸イオンにあり、金属イオンの効果はあまり認められない。ピロ亜リン酸塩の添加量はポリアミドの末端のアミノ基の量によつて変更するのが好ましく、効果を示す添加量の範囲をピロ亜リン酸ナトリウムについて第2図に示した。ポリアミドのアミノ末端基の量に比例して添加量を増加させるのである。他のピロ亜リン酸塩の場合には第2図で示される添加量をモル比で換算した量とすればよい。添加はポリアミドの重合前ないしは重合時に添加するが、もしくは重合後チップにまぶす等の方法により行なわれる。

本発明はキサメチレンジアミンとアジピン酸とから得られるポリヘキサメチレンアジバミドに好ましく用いられるが、ポリヘキサメチレンセバミド、ポリヘキサメチレンイソフタラミド、ポリε-カプラミド等のポリアミドにも適用可能であり、ポリアミドの種類に限定されるものではない。勿論共重合ポリアミドないしは2種以上のポリマーブレンドにも適用が可能である。

成型方法は溶融成型であればいずれの方法でも適用可能であり、目的とする成型品としては繊維、フィルムないしはその他の成型品のいずれでもよいのは勿論である。特に繊維を目的とする場合本発明の効果は著しく発揮される。

本発明で示されるポリアミドのアミノ末端基量の測定はポリアミドをフェノールとエタノール1:1混合溶媒に常温で溶解したのちチモールブルーを指示薬としてN/50HCl水溶液で適定し中和点を求める方法を採用した。

#### 実施例の説明

##### 実施例 1

85%ギ酸水溶液に常温で不溶となる状態をゲル化状態と判断し、熱分解の程度の目安を一定温度で加熱してゲル化するまでの時間(ゲル化時間)で求めた。

アミノ末端基量  $5.1 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、硫酸相対粘度 2.60 のポリヘキサメチレンアジバミドを窒素気流中で300℃に加熱し、ゲル化時間を求めた。

添加剤は水溶液とし、付着量が0.1%となるようにポリマを処理し、乾燥して試験した。

その結果を次の表で示す。

添 加 剤	ゲル化時間min
な し	2 2 0
フェニルホスホン酸ナトリウム	2 3 0
リン酸第一ナトリウム	2 2 0
ピロ亜リン酸ナトリウム	3 0 0
亜リン酸ナトリウム	2 6 0

ピロ亜リン酸塩の顕著な効果が明らかである。

##### 実施例 2

アミノ末端基量  $3.8 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、硫酸相対粘度 2.58 のポリヘキサメチレンアジバミドにピロ亜リン酸ナトリウムを一定量添加し、ゲル化時間の変化を調べた。

その結果を次の表で示す。

添 加 量 %	ゲル化時間min
な し	2 9 0
0.0 1	3 0 0
0.0 3	3 5 0
0.1	3 8 0
0.3	3 8 0
1.0	4 0 0

同じ試料を290℃、20min 溶融し、硫酸相対粘度の変化を比較した。その結果を次の表で示す。

添 加 量 %	硫酸相対粘度
な し	2.6 0
0.0 1	2.6 0
0.0 3	2.5 9
0.1	2.5 9
0.2	2.5 1
0.5	2.3 0

すなわち、ゲル化時間を延長させるにはピロ亜リン酸ナトリウムを0.03%以上添加すればよいが、あまり多量に添加すると、重合度低下が起こるため、0.2%以下である必要がある。

このようにして、ポリマのアミノ末端基量を変えゲル化時間と硫酸相対粘度の変化から、最適の添加量範囲を求めたのが第2図である。

##### 実施例 3

アミノ末端基量  $5.1 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、硫酸相対粘度 2.60 のポリヘキサメチレンアジバミドを通常の溶融格子型紡糸機で長時間の連続紡糸を

行なつた。285℃の紡糸温度、平均滞留時間  
25 min で紡糸を続けたところ20日後に溶融  
格子下のたまり部壁面には5mmのゲル化ポリマの  
層が生成していた。このゲル化ポリマは通常の溶  
剤に不溶であつた。しかるに、ピロ亜リン酸カリ  
ウムを0.1%添加して同様に紡糸したところ、  
20日後にはゲル化物の生成はほとんど認められ  
ず、40日後に観察したところ、2mmのゲル化ポ  
リマ層が生成していたにすぎなかつた。

#### 特許請求の範囲

1 ポリアミドにピロ亜リン酸塩を添加し、次い

でこれを溶融成型することを特徴とするポリアミ  
ドの溶融成型方法。

#### 引用文献

特 公 昭40-22748  
英国特許 861354  
英国特許 864701  
米国特許 2630421  
10 米国特許 2705227  
独国特許 1069380

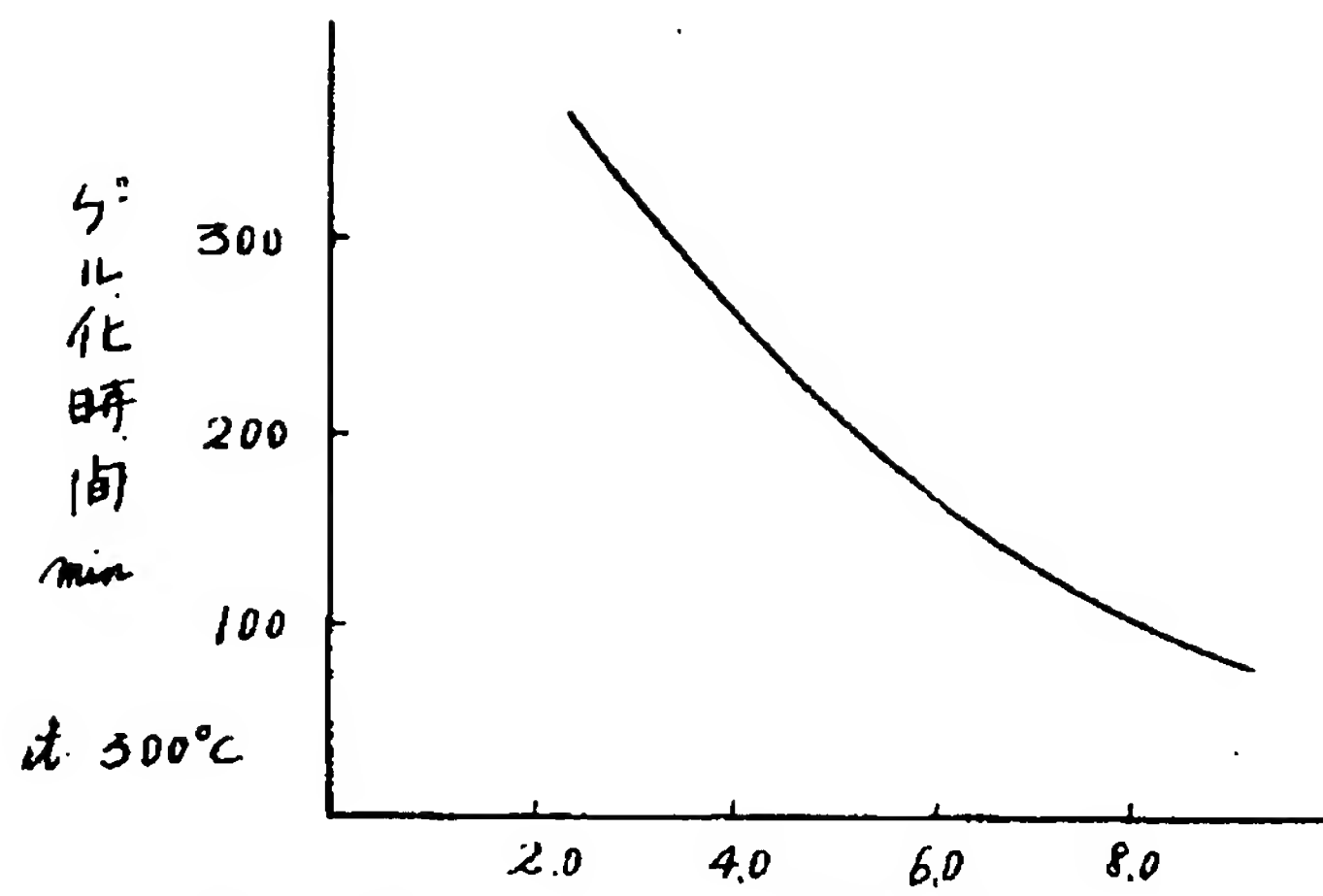


図1 図 アミノ末端基量  $\times 10^{-5} \text{ mol/g}$

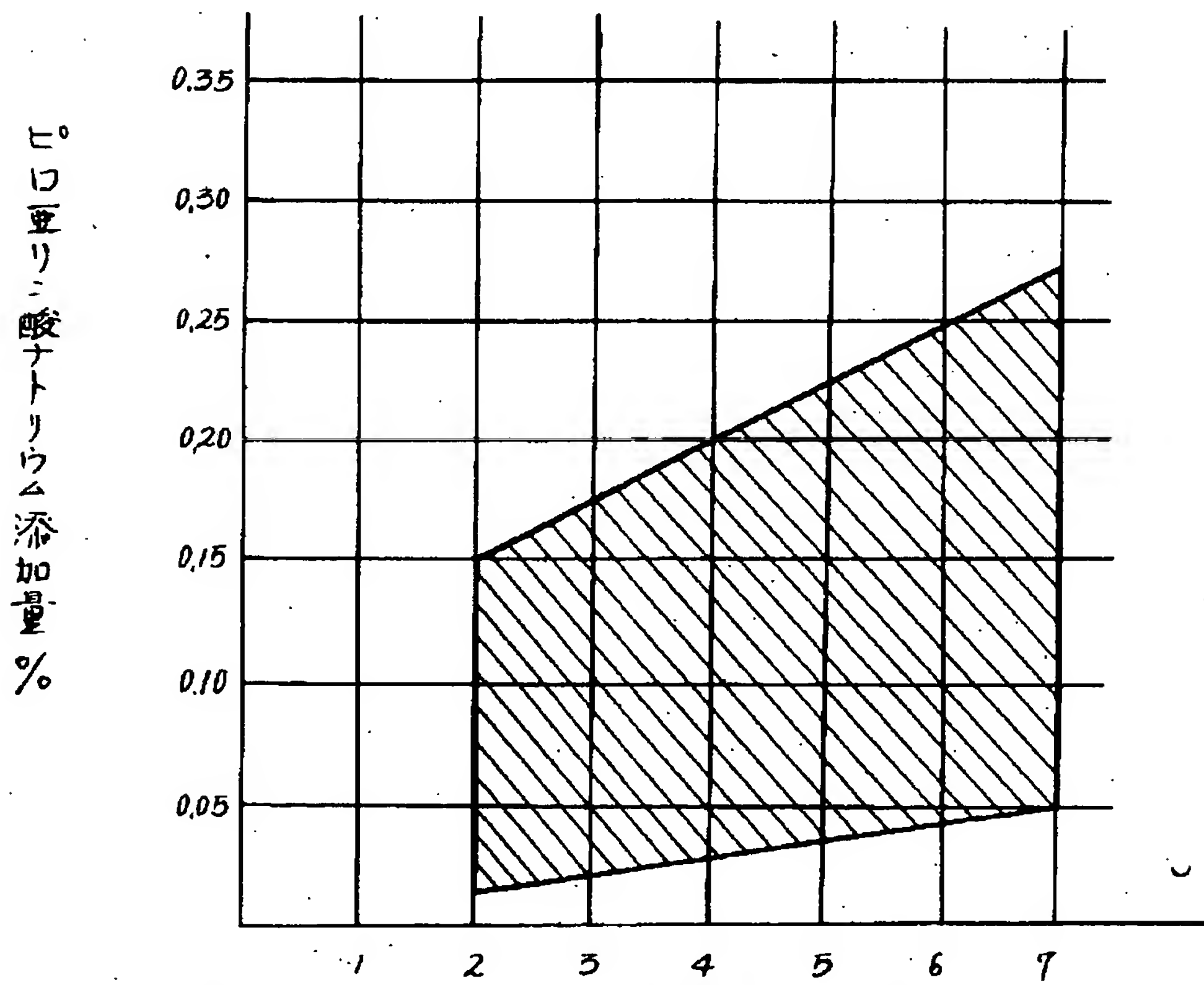


図2 図 アミノ末端基量  $\times 10^{-5} \text{ mol/g}$